

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-249922

(43)Date of publication of application : 22.09.1998

(51)Int.Cl.

B29C 49/08  
B29C 49/22  
B65D 65/42  
B65D 81/28  
C08K 5/36  
C08L 23/10  
// B65D 1/02  
B29L 22:00

(21)Application number : 09-059072

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1997

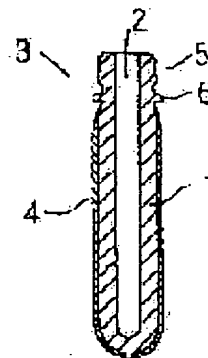
(72)Inventor : UMEYAMA HIROSHI  
OCHIAI SHINYA

## (54) CONTAINER WITH ANTIBACTERIAL PROPERTY AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To eliminate decomposition of antibacterial agent even in a container using resin having high melting temperature by heating a preform provided with an OP agent layer containing the antibacterial agent on an outer surface of the preform, and orientation blow molding it, thereby thinning the OF agent layer.

**SOLUTION:** A preform 2 is coated on its surface with an OP agent solution 8 containing antibacterial agent to obtain a preform 3 having an OP agent layer containing the antibacterial agent. The preform 3 is orientation blow molded by a normal orientation blow molding machine. First, the preform 3 having the OP agent layer is heated by an infrared heater or contact heating. Thus, a surface temperature of a body 7 with a bottom is raised, for example, to 100 to 150° C, and then slowly cooled. In the case of PET resin, it is lowered to an orientation temperature of, for example, 70 to 100° C, thereby making the temperature distribution of the body 7 uniform. Thereafter, an orientation rod and compressed air are used together to be orientation blow molded.



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A container which is a container which provided a thin film-ized OP agent layer containing an antimicrobial agent in an outside surface of a container, and has antibacterial properties thin-film-izing OP agent layer by heating and carrying out stretch blow molding of the preforming which provided OP agent layer containing an antimicrobial agent in an outside surface of preforming.

[Claim 2]A container which has antibacterial properties providing a thin film-ized OP agent layer of a container which has the antibacterial properties in claim 1 in a neck or a pars basilaris ossis occipitalis in an outside surface of a container, or a neck and a pars basilaris ossis occipitalis.

[Claim 3]A manufacturing method of a container which has antibacterial properties having coated an outside surface of preforming with OP agent containing an antimicrobial agent, having provided OP agent layer, having heated and carried out stretch blow molding of the preforming which has this OP agent layer, and thin-film-izing OP agent layer.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a container which accommodates a shampoo, rinse, fluid soap, a detergent, etc. and has antibacterial properties, and a manufacturing method for the same.

Generating by the microorganism at the time of being placed under [, such as a bathroom and a washroom, ] a humid condition which is slimy and becomes blackish is controlled in detail, or it is involved in a container which has antibacterial properties to injurious microorganisms, such as an E. coli bacillus, MESHICHIRIN tolerance Staphylococcus aureus, etc. adhering to a container outside surface, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The slime by the microorganism which generates a container in the outside surface of a container when placed under [, such as a bathroom and a washroom, ] a humid condition, black -- finishing -- in order to control and to give an antibacterial action to injurious microorganisms, such as an E. coli bacillus, MESHICHIRIN tolerance Staphylococcus aureus, etc. adhering to the outside surface of the container, making an antimicrobial agent contain in resin of a container is performed. As an antimicrobial agent, quaternary ammonium system drugs, such as benzalkonium ion and cetyl pyridinium ion, 2-n-octyl-4- Thiazoline system drugs, such as isothiazoline 3- one, alt. They are phenol system drugs, such as phenylphenol (OPP), thiabendazole (TBZ), zinc pilus thione (ZPT), etc. These containers create preforming which is a precursor of a direct blow molding method or a container, reheat this preforming, and are made after inserting into a metallic mold with the cold-parison blow molding method which makes a container from the blow molding which blows air (blow). Polyolefin resin is used as resin of the container which does not make an antimicrobial agent contain, and, these days, polyester system resin is used more often.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the container which made the antimicrobial agent contain, since the antimicrobial agent distributes and contains in the whole resin layer of the container and work of an antimicrobial agent is useless, using a container as a multilayered container, adding an antimicrobial agent only to the resin layer which forms the outermost layer, and not making an antimicrobial agent useless is also performed. However, if there is a certain amount of [ the outermost layer ] thickness even if it does in this way, the antimicrobial agent of the inner part of the outermost layer cannot reveal a function, but is useless. In the usual blow molding, since layer ratio setting out of the outermost layer is usually about 10%, it would produce a film piece if it is going to lower a layer ratio rather than this, and the portion in which an antibacterial agent layer does not exist produced it, in order to make it thin, there was a limit. For this reason, to thin-film-ize an antibacterial agent layer and to use an antimicrobial agent efficiently was desired.

[0004]When an antimicrobial agent was made to contain and it tried to have performed blow molding into resin, the heat resistance of the antimicrobial agent became a problem and there was a problem that an antimicrobial agent could not be used, by resin with high melting temperature of polyester system resin etc. That is, the heat-resistant temperature (temperature into which an antimicrobial composition is not decomposed) of an antimicrobial agent is about 230 °C or less. In [ in polyolefin resin, blow molding temperature is 180 °C - about 230 °C in a direct blow molding method, and ] a cold-parison blow molding method, Since preforming molding temperature and blow molding temperature are fabricated at a temperature lower than 180 °C - 230 °C, an antimicrobial composition is not decomposed. However, on polyester system resin and in polyethylene terephthalate (PET) resin for example, In a direct blow molding method, although molding temperature is more than 260 °C (from usual [ not less than 260 °C of ] up to 300 °C) and blow molding temperature is 230 °C or less also in a cold-parison blow molding method, Preforming molding temperature is not less than 260 °C, and an antimicrobial composition will be decomposed if the above-mentioned antimicrobial agent is added.

[0005]It is possible to use it on the other hand, applying the paint containing an antimicrobial agent to the outside surface of the fabricated container instead of the container which fabricated preforming which provided the resin layer which made the antimicrobial agent contain in resin in the outside surface. However, it applies that the shape of the fabricated container is complicated, and unevenness is made.

[0006]Also in the container which this invention provided thin-film-ized OP layer which contains an antimicrobial agent on the outside of a container, used the antimicrobial agent efficiently in view of the above-mentioned problem, and uses resin with high melting temperature of polyester system resin etc., An antimicrobial agent does not decompose and it aims at providing a container which has antibacterial properties, and a manufacturing method for the same.

[0007]

[Means for Solving the Problem]First in [ in order to attain an aforementioned problem in this invention ] claim 1, It is the container which provided a thin film-ized OP agent layer containing an antimicrobial agent in an outside surface of a container, and is considered as a container which has antibacterial properties thin-film-izing OP agent layer by heating and carrying out stretch blow molding of the preforming which provided OP agent layer containing an antimicrobial agent in an outside surface of preforming.

[0008]In claim 2, it is considered as a container which has antibacterial properties providing a thin film-ized OP agent layer of a container which has the antibacterial properties in claim 1 in a neck or a pars basilaris ossis occipitalis in an outside surface of a container, or a neck and a pars basilaris ossis occipitalis.

[0009]In claim 3, OP agent which contains an antimicrobial agent in an outside surface of preforming is coated, OP agent layer is provided, stretch blow molding of the preforming which has this OP agent layer is heated and carried out, and it is considered as a manufacturing method of a container which has antibacterial properties thin-film-izing OP agent layer.

[0010]By having taken means of this invention, by carrying out the extension blow of the preforming which provided OP agent layer containing an antimicrobial agent on preforming, thin film-ization of an antibacterial agent layer is attained, there is no futility of an antimicrobial agent, and it can use effectively with a cold parison process. It notes that the cold parison process can do blow molding temperature lower than molding temperature of direct blow molding, Resin with high melting temperature of polyester system resin etc. also creates preforming with the usual molding temperature (higher than heat-resistant temperature of an antimicrobial agent), A container which has antibacterial properties can be manufactured by providing in preforming OP agent layer which contains an antimicrobial agent by coating of dip coating etc., and reheating and (lower than heat-resistant temperature of an antimicrobial agent) carrying out blow molding of this preforming.

[0011]

[Embodiment of the Invention]It explains per embodiment of the invention below. Details are explained for the container which has the antibacterial properties of this invention about a manufacturing method using figures. Drawing 1 is a container which has antibacterial properties which are final products. As shown in drawing 2, it changes from the flange 6 and the closed-end drum section 7 which play the role of the thread part 5 and the preforming 2 support at the time of extension shaping to the preforming 2. The method of carrying out injection molding, extrusion molding, compression molding, or machining as a manufacturing method of the preforming 2 may be mentioned, and these methods of put together may be used.

[0012]Activation, such as a frame process, corona treatment, and ozonization, is performed for the outside surface of the closed-end drum section 7 of the preforming 2, and OP agent containing an antimicrobial agent can be coated, and it processes in order to strengthen an adhesive property.

[0013]As shown in drawing 3, OP agent solution 8 containing an antimicrobial agent is applied to the surface of this processed preforming 2 by the dipping former or other means. Thus, the preforming 3 which was able to provide OP agent layer containing an antimicrobial agent as shown in drawing 4 is obtained.

[0014]The usual stretch-blow-molding machine performs stretch blow molding of the preforming 3 which was able to provide this OP agent layer. First, the preforming 3 which was able to provide OP agent layer is heated with heating or contact heating by an infrared heater, After raising the skin temperature of the closed-end drum section 7 at 100-150 \*\*, anneal this preforming 2, and in polyethylene terephthalate resin, carry out at 70-100 \*\*, the extension temperature of each 110-130 \*\* resin is made to carry out a temperature fall in PP resin, and the temperature distribution of the closed-end drum section 7 is equalized. As shown in drawing 5 after an appropriate time, the stretching rod 12 and compressed air are used together, and stretch blow molding is performed. Thus, the last mold goods (container which has antibacterial properties) as shown in drawing 1 are obtained.

[0015]Although it depends for the pressure and speed of a stretching rod also on the shape of the preforming 2 and the shape of the last mold goods of using, a stretching rod can usually be moved at the pressure of 3 - 20 kgf/cm<sup>2</sup>, and the speed of 2 - 50 cm/s. The compressed air to be used can set up primary blow pressure and secondary blow pressure, primary blow pressure can be made into 1 - 10 kgf/cm<sup>2</sup>, and secondary blow pressure can be made into the setting pressure about 10 - 40 kgf/cm<sup>2</sup>. Primary blow pressure and secondary blow pressure are not the things which it is not necessary to necessarily divide and are depended on a single pressure and which can also carry out stretch blow molding and limit a forming process, either.

[0016]As a material for extension blow bottles used for this invention, What is necessary is just polymers in which stretch blow molding is possible, and specifically, Polyolefin system resin, such as polyester system resin, such as polyethylene terephthalate (PET) and polyethylenenaphthalate (PEN), polypropylene (PP), polyethylene, and amorphism polyolefine, polyacrylonitrile, polycarbonate, etc. are mentioned. A publicly known additive agent, for example, an ultraviolet ray absorbent, a plasticizer, lubricant, colorant, a nucleus agent, a spray for preventing static electricity, etc. may be included in these plastics.

[0017]Thin-film-ized OP agent layer which is provided on a container is explained. When the extension blow of the coated preforming is carried out as an OP agent, There is extension fitness in which a coating layer does not crocodile, and a polyvinyl alcohol system (PVA), an ethylene acetic acid vinyl copolymer saponification thing system (EVOH), a polyvinylidene chloride system (PVDC), etc. should just specifically be mentioned.

[0018]As an usable antimicrobial agent, quaternary ammonium system drugs, such as benzalkonium ion and cetyl pyridinium ion, 2-n-octyl-4- Thiazoline system drugs, such as isothiazoline 3- one, Alt. Although it is phenol system drugs, such as phenylphenol (OPP), thiabendazole (TBZ), zinc pilus thione (ZPT), etc., in addition it is possible to also use the

antimicrobial agent containing silver or a silver ion, Since these antimicrobial agents produce discoloration by light, using for a container outer layer is not preferred. If an example is given, in the case of a quaternary ammonium system antimicrobial agent, about 2.5 % of the weight is preferred [ the addition concentration to OP agent of an antimicrobial agent ], although it changes with each antimicrobial agents from 0.02 % of the weight as active principle concentration. 2-n-octyl- 4 - Isothiazoline 3 - One and alt. In the case of phenylphenol, 0.1 % of the weight is suitable from 0.01 % of the weight.

[0019]The part which coats OP agent containing an antimicrobial agent, If it is slimy to use the preforming 2 whole and it suppresses generating which becomes blackish, the liquid from a viewpoint of stopping the amount of the antimicrobial agent used from the purpose to say although it is desirable -- the part where the pars basilaris ossis occipitalis etc. which carry out direct contact to the mouth which is easy to generate, neck or floor which is slimy by whom and becomes blackish, a shelf, etc., and are hard to dry are slimy, and become blackish and which is easy to generate may be coated preponderantly.

[0020]

[Example]An example explains this invention in detail below.

<Example 1> Except not having used an antimicrobial agent for the container and the comparative example 2 which mixed the antimicrobial agent in polyethylene terephthalate resin other than the container of the <<container creation>> example 1 directly, carried out preforming creation, and carried out stretch blow molding to the comparative example 1 as a comparative example, the same operation as Example 1 was performed and the container was created. Injection molding of the polyethylene terephthalate resin (IV=0.70) was carried out with the cylinder temperature of 280 \*\*, and the die temperature of 20 \*\*, and the flange 6 27 mm in diameter, 25 mm in diameter closed-end drum section 7108 mm in length, 3.4 mm in thickness, and the 21-g preforming 2 (drawing 2) were obtained. The frame process was performed by having made this preforming 2 into activation, and it was considered as the degree of wetting of 58 dynes. The PVA solution containing an antimicrobial agent was used as OP agent solution 8. What used as benzalkonium ion the quaternary ammonium system antimicrobial agent which supported benzalkonium ion by ionic exchange to Tripoli phosphoric acid as an antimicrobial agent (the antimicrobial agent A is called henceforth) was used and added 0.5% of the weight (weight % to the solid PVA). This OP agent solution 8 was put into the cistern 9, and the preforming 2 was dipped in this OP agent solution 8 (drawing 3), and it pulled up, dried, and the preforming 3 (drawing 4) which provided OP agent layer was obtained. The preforming 3 which provided this OP agent layer shall be reheated and annealed at 110 \*\*, and preforming temperature shall be 90 \*\* (extension temperature) uniformly, Stretch blow molding is carried out in secondary blow;15kgf/cm<sup>2</sup> and 3 s for stretching rod pressure;7kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow;5kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5 s, The container 1 (drawing 1) which has antibacterial properties with the thin film-ized OP agent layer 10 extended by the 300-ml outside one 2.6 times the lateral orientation magnification [ one 1.3 times the vertical draw magnification of this and ]

of this, container 150 mm in height, and 65 mm in diameter was obtained. This container 1 of appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.6 mm.

[0021][Comparative example 1] The antimicrobial agent A same to polyethylene terephthalate resin (IV=0.70) as the above-mentioned Example 1 is added directly 0.5% of the weight (weight % to polyethylene terephthalate resin), It fabricated by the same process condition as the above-mentioned Example 1, and a flange 27 mm in diameter, 25 mm in diameter drum section 108 mm in length, 3.4 mm in thickness, and 21-g preforming were obtained. This preforming shall be reheated and annealed at 110 \*\*, and preforming temperature shall be 90 \*\* (extension temperature) uniformly, Stretching rod pressure; Stretch blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3 s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5 s, A 300-ml antimicrobial agent content extension blow container one 2.6 times the lateral orientation magnification [ one 1.3 times the vertical draw magnification of this and ] of this, container 150 mm in height, and 65 mm in diameter was obtained.

[0022][Comparative example 2] The comparative example 2 performs and manufactures the same operation as Example 1, without using an antimicrobial agent. Like [ the obtained container ] Example 1, appearance was transparent, was uniform, and was a container with a thickness of 0.6 mm. [ of the coating agent ]

[0023]<<Experimental method>>

[Experiment 1] In order to check the antibacterial properties of a container, the antibacterial examination which receives without Staphylococcus aureus IFO 12732 (Staphylococcus aureus) was carried out. It is Staphylococcus aureus IFO 12732 biomass in nutrient broth sterilized [ 500 time dilution ] 10<sup>5</sup> It was suspended so that it might be set to an individual/ml, and the fungus liquid for inoculation was produced. Example 1, the comparative example 1, and the comparative example 2 -- 0.5 ml of fungus liquid for inoculation was dropped at the specimen antibacterial coat side which started the drum section of each container to 50 mm x 50 mm, and it covered with the polyethylene film sterilized [ 45 mmx45 mm-square ] to it, and saved under 35 \*\* and 90% of relative humidity atmosphere in it for 24 hours. The survival bacillus was washed with SCDLP (Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80) bouillon (10 ml) after preservation, it asked for the bacterial number of survivals by \*\*\*\*\* using a standard agar medium, and the number of microorganism per sample was computed.

[0024][Experiment 2] In order to check the antibacterial properties of a container, the antibacterial examination to Escherichia coli IFO 3972 (Escherichia coli) was carried out. It is Escherichia coli IFO 3972 in nutrient broth sterilized [ 500 time dilution ]. It was suspended so that a biomass might be set to a 10<sup>5</sup> individual / ml, and the fungus liquid for inoculation was produced. Example 1, the comparative example 1, and the comparative example 2 -- fungus liquid 0.5 ml for inoculation was dropped at the specimen antibacterial



coat side which started each container drum part to 50 mm x 50 mm, and it covered with the polyethylene film sterilized [ 45 mmx45 mm-square ] to it, and saved under 35 \*\* and 90% of relative humidity atmosphere in it for 24 hours. The survival bacillus was washed with SCDLP (Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80) bouillon (10 ml) after preservation, it asked for the bacterial number of survivals by \*\*\*\*\* using a standard agar medium, and the number of microorganism per sample was computed.

[0025]<<Experimental result>> The result of the experiments 1 and 2 was shown in Table 1. Thus, the container of Example 1 showed the antibacterial properties in which number of microorganism is very good at less than ten. On the other hand, since the comparative example 2 did not use an antimicrobial agent, it was predicted that it is ineffective, but the thing using an antimicrobial agent is [ the comparative example 1 ] also ineffective, and this is considered because the antimicrobial agent decomposed with heat at the time of preforming creation.

[0026]

[Table 1]

	初期菌数 (個 / 検体)	24時間後菌数 (個 / 検体)		
		実施例 1	比較例 1	比較例 2
実験 1	$2.5 \times 10^5$	10未満	$7.6 \times 10^4$	$8.2 \times 10^4$
実験 2	$3.4 \times 10^6$	10未満	$2.6 \times 10^6$	$4.5 \times 10^6$

[0027]<Example 2> Except not having used an antimicrobial agent for the container and the comparative example 4 which mixed the antimicrobial agent in polyethylene terephthalate resin other than the container of the <<container creation>> example 2 directly, carried out preforming creation, and carried out stretch blow molding to the comparative example 3 as a comparative example, the same operation as Example 2 was performed and the container was created. Injection molding of the PP resin (MI=8, an ethylene content = 4%) was carried out with the cylinder temperature of 200 \*\*, and the die temperature of 15 \*\*, and the preforming 2 (drawing 2) with a weight of 15 g was obtained. This preforming 2 was made into activation, the frame process was carried out, and it was considered as the degree of wetting of 57 dynes. The PVA solution containing an antimicrobial agent was used as OP agent solution 8. 2-n-octyl- [ - What was considered as one (henceforth) ] 4 which is thiazoline system drugs as an antimicrobial agent - Isothiazoline 3 - It is the 2-n-octyl- 4 about the antimicrobial agent which supported one by adsorption to the silica dioxide. - Isothiazoline 3 the antimicrobial agent B -- calling -- it used and added 0.02% of the weight (weight % to the solid PVA). putting this OP agent solution 8 into the cistern 9, and dipping the preforming 2 in OP agent solution 8 (drawing 3) -- OP agent layer -- having provided (drawing 4) -- it obtained. The preforming 3 which provided this OP agent layer shall be reheated and annealed at 140 \*\*, and preforming temperature shall be 115 \*\*

(extension temperature) uniformly, Stretching rod pressure; Stretch blow molding is carried out in secondary blow;  $15 \text{ kgf/cm}^2$  and 3 s for  $7 \text{ kgf/cm}^2$ , primary blow;  $5 \text{ kgf/cm}^2$ , and 0.5 s, The container 1 (drawing 1) which has antibacterial properties with the thin film-ized OP agent layer 10 extended by the 300-ml outside one 2.6 times the lateral orientation magnification [ one 1.3 times the vertical draw magnification of this and ] of this, bottle 150 mm in height, and 65 mm in diameter was obtained. Thus, the obtained container 1 of appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.5 mm.

[0028][Comparative example 3] to PP resin (MI=8, an ethylene content = 4%). The same antimicrobial agent B as the above-mentioned Example 2 was added 0.02% of the weight (weight % to PP resin) directly, it fabricated by the same process condition as the above-mentioned Example 2, and a flange 27 mm in diameter, 25 mm in diameter drum section 108 mm in length, 3.4 mm in thickness, and 21-g preforming were obtained. This preforming shall be reheated and annealed at  $140^\circ\text{C}$ , and preforming temperature shall be  $115^\circ\text{C}$  (extension temperature) uniformly, Stretching rod pressure; Stretch blow molding is carried out in secondary blow;  $15 \text{ kgf/cm}^2$  and 3 s for  $7 \text{ kgf/cm}^2$ , primary blow;  $5 \text{ kgf/cm}^2$ , and 0.5 s, A 300-ml antimicrobial agent content extension blow container one 2.6 times the lateral orientation magnification [ one 1.3 times the vertical draw magnification of this and ] of this, bottle 150 mm in height, and 65 mm in diameter was obtained.

[0029][Comparative example 4] The comparative example 4 performs the same operation as Example 1, without using an antimicrobial agent. Thus, as for the obtained container, like Example 1, appearance was transparent, was uniform, and became a container with a thickness of 0.5 mm. [ of the coating agent ]

[0030]<<Experimental method>>

[Experiment 3] *Penicillium citrinum* IFO 6352 spore suspension is sprayed on the potato dextrose agar, The sample 10 mm in diameter pierced circularly was put so that an antibacterial coat side might touch a culture medium, the container drum part of Example 2 and the comparative examples 3 and 4 was cultivated at  $25^\circ\text{C}$  for 96 hours, and the existence of the inhibition ring was checked.

[0031]<<Experimental result>> The result of the experiment 3 was shown in Table 2. Thus, the container of Example 2 showed very good antibacterial properties. On the other hand, since the comparative example 4 did not use an antimicrobial agent, it was predicted that it is ineffective, but the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed with heat at the time of preforming creation to be the comparative example 3.

[0032]

[Table 2]

	実施例 2	比較例 3	比較例 4
カビの生育状態	阻止、円形状 (効果あり)	阻止円なし (効果なし)	阻止円なし (効果なし)

[0033]<Example 3> The container not using an antimicrobial agent was created to the container and the comparative example 6 which mixed the antimicrobial agent in PEN resin other than the container of the <<container creation>> example 3 directly, carried out preforming creation, and carried out stretch blow molding to the comparative example 5 as a comparative example. Injection molding of the PEN resin (IV=0.55) was carried out with the cylinder temperature of 280 \*\*, and the die temperature of 20 \*\*, and a flange 27 mm in diameter, 25 mm in diameter drum section 54 mm in length, 4.5 mm in thickness, and the 25-g preforming 2 (drawing 2) were obtained. This preforming 2 was made into activation, the frame process was carried out, and it was considered as the degree of wetting of 58 dynes. The PVA solution containing an antimicrobial agent was used as OP agent solution 8. As an antimicrobial agent, 0.02 % of the weight (weight % to the solid PVA) was used [ the antimicrobial agent A ] for 0.5 % of the weight (weight % to the solid PVA), and the antimicrobial agent B. This OP agent solution 8 was put into the cistern 9, the preforming 2 was dipped in this OP agent solution 8 (drawing 3), and the preforming 3 (drawing 4) which provided OP agent layer was obtained. The preforming 3 which provided this OP agent layer shall be reheated and annealed at 110 \*\*, and preforming temperature shall be 90 \*\* (extension temperature) uniformly, Stretching rod pressure; Stretch blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3 s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5 s, The container 1 (drawing 1) which has antibacterial properties with the thin film-ized OP agent layer 10 extended by the 800-ml outside one 3 times the lateral orientation magnification [ one 3.5 times the vertical draw magnification of this and ] of this, bottle 200 mm in height, and 75 mm in diameter was obtained. Thus, the obtained container of appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a thickness of 0.4 mm.

[0034][Container of the comparative example 5] It is direct (the antimicrobial agent A 0.5% of the weight) about the antimicrobial agents A and B same to PEN resin (IV=0.55) as the above-mentioned Example 3. The antimicrobial agent B was added 0.02% of the weight, it fabricated by the same process condition as the above-mentioned Example 3, and a flange 27 mm in diameter, 25 mm in diameter drum section 54 mm in length, 4.5 mm in thickness, and the 25-g preforming 2 (drawing 2) were obtained. This preforming 2 shall be reheated and annealed at 110 \*\*, and preforming temperature shall be 90 \*\* (extension temperature) uniformly, Stretching rod pressure; Stretch blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3 s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5 s, An 800-ml antimicrobial agent content PVA coating extension blow container one 3 times the lateral orientation magnification [ one 3.5 times the vertical draw magnification of this and ] of this, bottle 200

mm in height, and 75 mm in diameter was obtained.

[0035][Container of the comparative example 6] The comparative example 6 performs the same operation as Example 3, without using an antimicrobial agent. Thus, as for the obtained container, like Example 3, appearance was transparent, was uniform, and became a container with a thickness of 0.4 mm. [ of the coating agent ]

[0036]<<Experimental method>>

[Experiment 4] The shampoo was filled in each container of Example 3 and the comparative examples 5 and 6, it was actually used in the bathroom, and the surface state was observed two months afterward.

[0037]<<Experimental result>> The result of the experiment 4 was shown in Table 3. Thus, the container of Example 3 showed very good antibacterial properties. On the other hand, since the comparative example 6 did not use an antimicrobial agent, it was predicted that it is ineffective, but the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed with heat at the time of preforming creation to be the comparative example 5.

[0038]

[Table 3]

	実施例 3	比較例 5	比較例 6
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

[0039]<Example 4> The container of the comparative example 1 and the comparative example 2 other than the container of the <<container creation>> example 4 was used for the experiment as a comparative example. Injection molding of the PET (IV=0.70) as resin was carried out with the cylinder temperature of 280 \*\*, and the die temperature of 20 \*\*, and a flange 27 mm in diameter, 25 mm in diameter drum section 108 mm in length, 3.4 mm in thickness, and the 21-g preforming 2 (drawing 2) were obtained. This preforming 2 was made into activation, the frame process was carried out, and it was considered as the degree of wetting of 58 dynes. The same solution as Example 3 was used as OP agent solution 8. This OP agent solution 8 was put into the cistern 9, the preforming 2 was dipped in this OP agent solution 8 (drawing 3), and the preforming 3 (drawing 4) which provided OP agent layer was obtained. The preforming 3 which provided this OP agent layer shall be reheated and annealed at 110 \*\*, and preforming temperature shall be 90 \*\* (extension temperature) uniformly, Stretching rod pressure; Stretch blow molding is carried out in secondary blow; 15 kgf/cm<sup>2</sup> and 3 s for 7 kgf/cm<sup>2</sup>, primary blow; 5 kgf/cm<sup>2</sup>, and 0.5 s, The container 1 (drawing 1) which has antibacterial properties with the OP agent layer 10 extended by the 300-ml outside one 2.6 times the lateral orientation magnification [ one 1.3 times the vertical draw magnification of this and ] of this, bottle 150 mm in height, and 65 mm in diameter was obtained. Thus, the obtained container of appearance was transparent, and its OP agent layer was also uniform, and it turned into a container with a

thickness of 0.6 mm.

[0040]<<Experimental method>>

[Experiment 5] It is the same as the experiment 4. [0041]<<Experimental result>> The result of the experiment 5 was shown in Table 4. Thus, the container of Example 4 showed very good antibacterial properties. On the other hand, since the comparative example 2 did not use an antimicrobial agent, it was predicted that it is ineffective, but the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed with heat at the time of preforming creation to be the comparative example 1.

[0042]

[Table 4]

	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

[0043]<Example 5> Preforming which dipped only the regio oralis and shoulder of the preforming 2 which were produced by carrying out like the <<container creation>> example 1, and by which activation was carried out in the same OP agent solution 8 as Example 1, and provided OP agent layer was obtained. Then, it fabricated on the same conditions as Example 1. As a comparative example, the container of the comparative example 1 and the comparative example 2 was used for the experiment.

[0044]<<Experimental method>>

[Experiment 6] The 500 time dilution nutrient broth culture medium as for which  $10^5$  individual / ml contains Escherichia coli IFO3972 (Escherichia coli) biomass is applied to the drum section of each container using sterilization gauze, It washed with SCDLP bouillon (10 ml) after 24-hour preservation just behind spreading (initial number of microorganism) and under 90% of 35 \*\* relative humidity atmosphere, and asked for the number of survivors by \*\*\*\*\* using a standard agar medium, and the number of microorganism per sample was searched for.

[Experiment 7] The 500 time dilution nutrient broth culture medium as for which  $10^5$  individual / ml contains Staphylococcus aureus IFO12732 (Staphylococcus aureus) biomass is applied to the drum section of each container using sterilization gauze, It washed with SCDLP bouillon (10 ml) after 24-hour preservation just behind spreading (initial number of microorganism) and under 90% of 35 \*\* relative humidity atmosphere, and asked for the number of survivors by \*\*\*\*\* using a standard agar medium, and the number of microorganism per sample was searched for.

[0045]<<Experimental result>> The result of the experiments 6 and 7 was shown in Table 5. Thus, the container of Example 5 showed very good antibacterial properties. On the other hand, since the comparative example 2 did not use an antimicrobial agent, it was

predicted that it is ineffective, but the thing using an antimicrobial agent is also ineffective and this seems because the antimicrobial agent decomposed with heat at the time of preforming creation to be the comparative example 1.

[0046]

[Table 5]

	初期菌数 (個／検体)	24時間後菌数(個／検体)		
		実施例5	比較例1	比較例2
実験6	$9.6 \times 10^4$	10未満	$1.2 \times 10^5$	$1.8 \times 10^5$
実験7	$8.6 \times 10^4$	10未満	$1.4 \times 10^4$	$9.6 \times 10^3$

[0047]

[Effect of the Invention] Since this invention is the above composition, it has the \*\*\*\* effect taken below.

- (1) By being extended, an antimicrobial agent is regularly located in a line, it looms, an antimicrobial agent is utilized [ thin film-ization of the antibacterial agent layer in the outermost layer is attained, and ] for the maximum, and increase in efficiency can be attained.
- (2) Since preforming is small compared with a container when the comparative examination of the equipment which provides OP agent layer in the container after shaping considered by the Prior art, and the equipment which provides OP agent layer in preforming in this invention is carried out, equipment is small and ends. There is an advantage which preforming is carrying out easy shape with cylindrical shape like a test tube, the drum section of a closed-end drum section usually faces and applies it for providing OP agent layer compared with a container (thing especially with complicated shape), and unevenness can hardly do.
- (3) It becomes possible also for resin with high melting temperature of polyester resin etc. to manufacture the container which has antibacterial properties. Therefore, this invention demonstrates the outstanding practical effect as a container which has antibacterial properties used for a shampoo, liquid detergent, etc., and a manufacturing method for the same.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view of the container which has the antibacterial properties containing the antimicrobial agent in which the example of this invention is shown which were extended and were able to provide the thin film-ized OP agent layer.

[Drawing 2]It is a sectional view of preforming showing the example of this invention.

[Drawing 3]It is an explanatory view showing the state where preforming after the activation which shows the example of this invention is immersed in OP agent solution.

[Drawing 4]It is a sectional view of preforming which was able to provide OP agent layer which shows the example of this invention.

[Drawing 5]It is a sectional view in the state of carrying out the extension blow of the preforming which was able to provide OP agent layer which shows the example of this invention.

### [Description of Notations]

- 1 -- Container which has antibacterial properties
- 2 -- Preforming
- 3 -- Preforming which was able to provide OP agent layer
- 4 -- OP agent layer
- 5 -- Thread part
- 6 -- Flange
- 7 -- Closed-end drum section
- 8 -- OP agent solution
- 9 -- Cistern
- 10 -- Thin film-ized OP agent layer
- 11 -- Metallic mold
- 12 -- Stretching rod

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

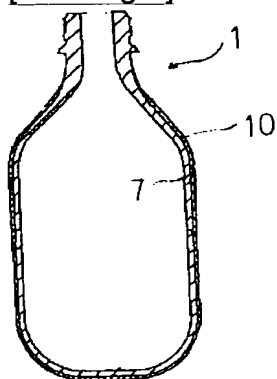
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

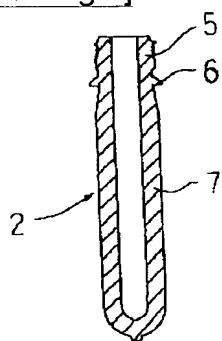
DRAWINGS

---

[Drawing 1]

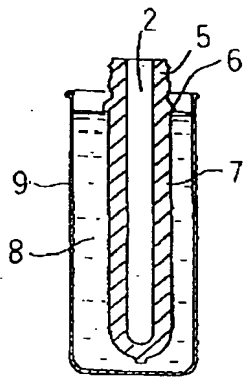


[Drawing 2]

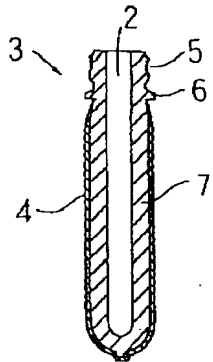


[Drawing 3]

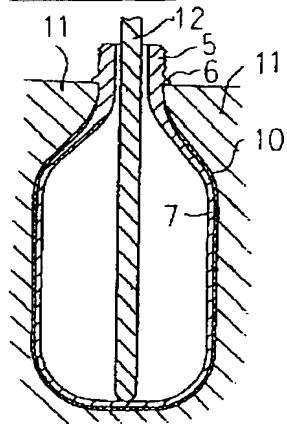




[Drawing 4]



[Drawing 5]



---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-249922

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
B 2 9 C 49/08		B 2 9 C 49/08	
	49/22		49/22
B 6 5 D 65/42		B 6 5 D 65/42	A
	81/28		81/28
C 0 8 K 5/36		C 0 8 K 5/36	C
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-59072

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月13日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 梅山 浩

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 落合 信哉

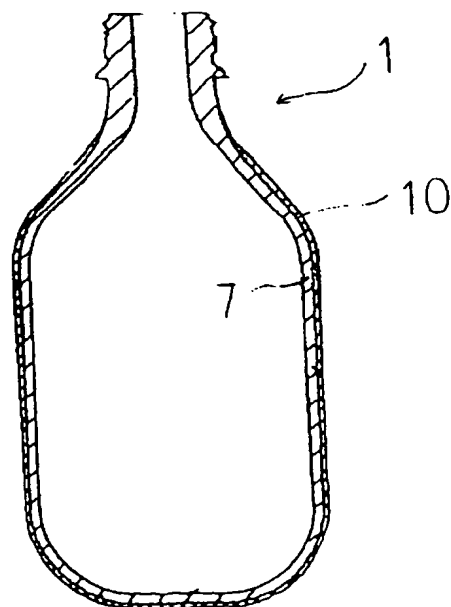
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54) 【発明の名称】 抗菌性を有する容器及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シャンプー等を収容し抗菌性を有する容器及びその製造方法に関するものであり、容器の外側に抗菌剤を含有する薄膜化したOP層を設けて抗菌剤を効率良く働かせ、又ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂を使用した容器においても、抗菌剤が分解することがなく、抗菌性を有する容器。

【解決手段】 容器の外表面に抗菌剤を含有する薄膜化OP剤層を設けた容器であって、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤層を設けたプリフォームを加熱して延伸ブロー成形することによりOP剤層を薄膜化した容器。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 容器の外表面に抗菌剤を含有する薄膜化 O P 剤層を設けた容器であって、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有する O P 剤層を設けたプリフォームを加熱して延伸ブロー成形することにより O P 剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器。

【請求項 2】 請求項 1 における抗菌性を有する容器の薄膜化 O P 剤層を、容器の外表面における首部あるいは底部に、または首部と底部に、設けたことを特徴とする抗菌性を有する容器。

【請求項 3】 プリフォームの外表面に抗菌剤を含有する O P 剤をコーティングして O P 剤層を設け、該 O P 剤層を有するプリフォームを加熱して延伸ブロー成形して、O P 剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シャンプー、リンス、液体石鹸、洗剤などを収容し抗菌性を有する容器及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、浴室や洗面所等多湿条件下に置かれた場合の微生物によるぬめり、黒ずみの発生を抑制したり、容器外面に付着した病原性大腸菌、メシチリン耐性黄色ブドウ球菌などの有害微生物に対して抗菌性を有する容器及びその製造方法に係わるものである。

## 【0002】

【従来の技術】 容器を浴室や洗面所等多湿条件下に置かれた場合に容器の外表面に発生する微生物によるぬめり、黒ずみを抑制したり、又、容器の外表面に付着した病原性大腸菌、メシチリン耐性黄色ブドウ球菌などの有害微生物に対し抗菌作用を持たせる為に、容器の樹脂内に抗菌剤を含有させることが行われている。抗菌剤としてはベンザルコニウムイオンやセチルピリジニウムイオンなど四級アンモニウム系薬剤、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のチアゾリン系薬剤、オルトフェニルフェノール (OPP) 等のフェノール系薬剤、チアベンダゾール (TBZ)、ジンクピリチオン (ZPT) 等である。これらの容器はダイレクトブロー成形法、あるいは容器の前駆体であるプリフォームを作成しておいて、このプリフォームを再加熱して、金型内に挿入後、空気を吹き込む (ブロー) ブロー成形で容器を作るコールドパリソンブロー成形法で作られる。抗菌剤を含有させない容器の樹脂としてはポリオレフィン樹脂が使用され、最近では、ポリエステル系樹脂が使用されることが多くなっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、抗菌剤を含有させた容器において、容器の樹脂層全体に抗菌剤が分散して含有されており、抗菌剤の働きが無駄になっているので、容器を多層容器にして、最外層を形成する樹脂

層だけに抗菌剤を添加し抗菌剤を無駄にしないことも行われている。しかし、このようにしても、最外層がある程度の厚みがあると、最外層の内側部分の抗菌剤は機能を発現できず、無駄になっている。通常のブロー成形では、最外層の層比設定は通常 10% 程度であり、これよりも層比を下げようとする、膜切れを生じ、抗菌剤層が存在しない部分が生じるため、薄くする為に限界があった。この為に、抗菌剤層を薄膜化して抗菌剤を効率良く働かせることが望まれていた。

10 【0004】 又、樹脂中に抗菌剤を含有させてブロー成形を行おうとすると、抗菌剤の耐熱性が問題になり、ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂では抗菌剤を使えないという問題点があった。即ち、抗菌剤の耐熱温度 (抗菌成分の分解されない温度) は 230℃ 程度以下である。ポリオレフィン樹脂においては、ダイレクトブロー成形法ではブロー成形温度は 180℃ ~ 230℃ 程度であり、コールドパリソンブロー成形法においては、プリフォーム成形温度、ブロー成形温度とも 180℃ ~ 230℃ より低い温度で成形されるので、抗菌成分は分解してしまうことがない。ところが、ポリエステル系樹脂においては、たとえばポリエチレンテレフタレート (PET) 樹脂においては、ダイレクトブロー成形法では、成形温度が 260℃ (通常 260℃ 以上から 300℃ 迄) 以上であり、コールドパリソンブロー成形法においても、ブロー成形温度は 230℃ 以下であるけれども、プリフォーム成形温度は 260℃ 以上であり、上記抗菌剤を添加すると、抗菌成分は分解してしまう。

20 【0005】 一方、樹脂中に抗菌剤を含有させた樹脂層を外表面に設けたプリフォームを成形した容器ではなく、成形された容器の外表面に抗菌剤を含有した塗料を塗布して使用することが考えられる。しかし、成形された容器の形状が複雑であると塗りむらができる。

【0006】 上記問題点に鑑み、本発明は、容器の外側に抗菌剤を含有する薄膜化した O P 層を設けて抗菌剤を効率良く働かせ、ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂を使用した容器においても、抗菌剤が分解することがなく、抗菌性を有する容器及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

40 【課題を解決するための手段】 本発明に於いて上記課題を達成するため、まず請求項 1 においては、容器の外表面に抗菌剤を含有する薄膜化 O P 剤層を設けた容器であって、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有する O P 剤層を設けたプリフォームを加熱して延伸ブロー成形することにより O P 剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器としたものである。

50 【0008】 また請求項 2 においては、請求項 1 における抗菌性を有する容器の薄膜化 O P 剤層を、容器の外表面における首部あるいは底部に、または首部と底部に、設けたことを特徴とする抗菌性を有する容器としたもの

である。

【0009】また請求項3においては、プリフォームの外表面に抗菌剤を含有するOP剤をコーティングしてOP剤層を設け、該OP剤層を有するプリフォームを加熱して延伸ブロー成形して、OP剤層を薄膜化したことを特徴とする抗菌性を有する容器の製造方法としたものである。

【0010】本発明の手段を取ったことにより、コールドパリソン法にて、プリフォーム上に抗菌剤を含有したOP剤層を設けたプリフォームを延伸ブローすることにより、抗菌剤層の薄膜化が可能になり、抗菌剤の無駄がなく有効利用できる。又、コールドパリソン法はブロー成形温度が、ダイレクトブロー成形の成形温度より低くできることに着目したものであり、ポリエステル系樹脂等の熔融温度の高い樹脂でも、プリフォームを通常の成形温度（抗菌剤の耐熱温度より高い）で作成し、プリフォームに浸漬法などのコーティングで抗菌剤を含有するOP剤層を設けて、このプリフォームを再加熱（抗菌剤の耐熱温度より低い）してブロー成形することにより、抗菌性を有する容器を製造することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施の形態につき説明する。本発明の抗菌性を有する容器を製造方法について、図を用いて詳細を説明する。図1は、最終製品である抗菌性を有する容器である。図2に示すように、プリフォーム2にはネジ部5および延伸成形時のプリフォーム2支持の役割をはたすフランジ部6および有底胴部7から成る。プリフォーム2の製造方法としては射出成形、押出成形、圧縮成形あるいは機械加工等する方法が挙げられ、これらの組合せ方法でも良い。

【0012】プリフォーム2の有底胴部7の外表面をフレーム処理、コロナ処理、オゾン処理等の活性化処理を行い、抗菌剤を含有するOP剤をコーティングでき、接着性を強める為に処理を行う。

【0013】図3に示すように、この処理したプリフォーム2の表面に浸漬法などの手段により、抗菌剤を含有するOP剤溶液8の塗布を行う。このようにして、図4に示すような抗菌剤を含有するOP剤層を設けられたプリフォーム3が得られる。

【0014】このOP剤層を設けられたプリフォーム3の延伸ブロー成形を通常の延伸ブロー成形機にて行う。まず、OP剤層を設けられたプリフォーム3を赤外線ヒータによる加熱あるいは接触加熱により加熱し、有底胴部7の表面温度を100～150℃に上昇させた後、該プリフォーム2を徐冷してPET樹脂では70～100℃、PP樹脂では110～130℃の各々の樹脂の延伸温度に温度低下させ、有底胴部7の温度分布を均一化する。しかる後、図5に示すように、延伸ロッド12および圧縮空気を併用して延伸ブロー成形を行う。このようにして、図1に示すような最終成形品（抗菌性を有する

容器）を得る。

【0015】延伸ロッドの圧力およびスピードは用いるプリフォーム2の形状および最終成形品の形状にも依存するが、通常3～20kgf/cm<sup>2</sup>の圧力および2～50cm/sのスピードで延伸ロッドを移動させることができる。用いる圧縮空気は、1次ブロー圧力および2次ブロー圧力を設定でき、1次ブロー圧力は1～10kgf/cm<sup>2</sup>、2次ブロー圧力は10～40kgf/cm<sup>2</sup>程度の圧力設定とすることができる。なお、1次ブロー圧力および2次ブロー圧力は必ずしも分ける必要があるわけではなく、単一圧力による延伸ブロー成形することもでき、成形方法を限定するものでもない。

【0016】本発明に用いられる延伸ブローボトル用の材料としては、延伸ブロー成形可能な高分子であれば良く、具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル系樹脂、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン、非晶ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート等が挙げられる。これらのプラスチックに公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、結晶核剤、帯電防止剤等を含んだものであっても良い。

【0017】容器上に設けられる薄膜化されたOP剤層について説明する。OP剤としては、コーティングしたプリフォームを延伸ブローする際、コーティング層がひび割れたりしない延伸適性のあるものであれば良く、具体的にはポリビニルアルコール系（PVA）、エチレン酢酸ビニル共重合体ケン化物系（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン系（PVDC）等が挙げられる。

【0018】使用可能な抗菌剤としてはベンザルコニウムイオンやセチルピリジニウムイオンなど四級アンモニウム系薬剤、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン等のチアゾリン系薬剤、オルト-フェニルフェノール（OPP）等のフェノール系薬剤、チアベンダゾール（TBZ）、ジメチルピリチオン（ZPT）等であり、この他、銀又は銀イオンを含有する抗菌剤も使用することが可能であるが、これらの抗菌剤は光により変色を生じるため、容器外層に用いることは好ましくない。抗菌剤のOP剤への添加濃度は、各抗菌剤により異なるが、一例をあげれば、四級アンモニウム系抗菌剤の場合、有効成分濃度として、0.02重量%から2.5重量%程度が好ましい。また、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンやオルト-フェニルフェノールの場合は、0.01重量%から0.1重量%が適当である。

【0019】抗菌剤を含有したOP剤をコーティングする箇所は、プリフォーム2全体にすることが、ぬめり、黒ずみの発生を抑えると、いう目的から好ましいが、抗菌剤の使用量を抑えるという観点から、液だれによりぬめり、黒ずみの発生しやすい口元、首部、あるいは床、棚などに直接接し乾燥しにくい底部等ぬめり、黒ずみ

の発生しやすい箇所に重点的にコーティングしても良い。

#### 【0020】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明する。  
 <実施例1>

《容器作成》実施例1の容器の他に、比較例として、比較例1にPET樹脂に抗菌剤を直接混入してプリフォーム作成し、延伸ブロー成形した容器、比較例2に抗菌剤を使わなかった以外は実施例1と同じ操作を施して容器を作成した。PET樹脂(IV=0.70)をシリンダ温度280℃、金型温度20℃で射出成形し、直径27mmのフランジ部6、直径25mmの有底胴部7長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォーム2

(図2)を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレイム処理を施し、ぬれ度58ダインとした。OP剤溶液8として、抗菌剤入りPVA溶液を使用した。抗菌剤としては、ベンザルコニウムイオンをトリポリリン酸にイオン交換により担持した四級アンモニウム系抗菌剤をベンザルコニウムイオンとしたもの(以後、抗菌剤Aと称する)を使用し、0.5重量%(固形物PVAに対しての重量%)添加した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、このOP剤溶液8にプリフォーム2を浸し(図3)、引き上げて乾燥して、OP剤層を設けたプリフォーム3(図4)を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力; 7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー; 5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー; 15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、容器高さ150mm、直径65mmの300mlの外側に延伸された薄膜化OP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1(図1)を得た。この容器1は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.6mmの容器となった。

【0021】【比較例1】PET樹脂(IV=0.70)に、上記実施例1と同じ抗菌剤Aを直接0.5重量%(PET樹脂に対する重量%)添加し、上記実施例1と同じ成形条件で成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォームを得た。このプリフォームを110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力; 7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー; 5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー; 15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形

して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、容器高さ150mm、直径65mmの300mlの抗菌剤含有延伸ブロー容器を得た。

【0022】【比較例2】比較例2は抗菌剤を使わずに、実施例1と同じ操作を施して製造したものである。得られた容器は、実施例1と同様、外観は透明で、コーティング剤も均一で、肉厚0.6mmの容器であった。

#### 【0023】《実験方法》

【実験1】容器の抗菌性を確認するため、Staphylococcus aureus IF0 12732 (黄色ブドウ球菌)、に対する抗菌試験を実施した。500倍希釈滅菌済み普通バイオン中にStaphylococcus aureus IF0 12732 菌体を10<sup>5</sup>個/mlとなるように懸濁し、接種用菌液を作製した。実施例1、比較例1、および比較例2それぞれの容器の胴部を、50mm×50mmに切り出した試験片抗菌コート面に、接種用菌液0.5mlを滴下し、45mm×45mm角滅菌済みポリエチレンフィルムで被覆し、35℃、相対湿度90%雰囲気下で24時間保存した。保存後、SCDLP (Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80) バイオン(10ml)で生残菌を洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生残菌数を求め、検体当りの菌数を算出した。

【0024】【実験2】容器の抗菌性を確認するため、Escherichia coli IF0 3972 (大腸菌)に対する抗菌試験を実施した。500倍希釈滅菌済み普通バイオン中にEscherichia coli IF0 3972 菌体を10<sup>5</sup>個/mlとなるように懸濁し、接種用菌液を作製した。実施例1、比較例1、および比較例2それぞれの容器胴部を、50mm×50mmに切り出した試験片抗菌コート面に、接種用菌液0.5mlを滴下し、45mm×45mm角滅菌済みポリエチレンフィルムで被覆し、35℃、相対湿度90%雰囲気下で24時間保存した。保存後、SCDLP (Soybean-Casein-Digest-Lecithin-Polysorbate80) バイオン(10ml)で生残菌を洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生残菌数を求め、検体当りの菌数を算出した。

【0025】《実験結果》実験1及び2の結果を表1に示した。このように、実施例1の容器は菌数が10未満で、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例2は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例1は、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

#### 【0026】

【表1】

	初期菌数 (個/検体)	24時間後菌数(個/検体)		
		実施例1	比較例1	比較例2
実験1	$2.5 \times 10^5$	10未満	$7.6 \times 10^4$	$8.2 \times 10^4$
実験2	$3.4 \times 10^5$	10未満	$2.6 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$

## 【0027】〈実施例2〉

《容器作成》実施例2の容器の他に、比較例として、比較例3にPET樹脂に抗菌剤を直接混入してプリフォーム作成し、延伸ブロー成形した容器、比較例4に抗菌剤を使わなかった以外は実施例2と同じ操作を施して容器を作成した。PP樹脂(MI=8, エチレンコンテンツ=4%)をシリンダ温度200℃、金型温度15℃で射出成形し、重量15gのプリフォーム2(図2)を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレーム処理し、ぬれ度57ダインとした。OP剤溶液8として、抗菌剤入りPVA溶液を使用した。抗菌剤としては、チアゾリン系薬剤である2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンを二酸化ケイ素に吸着により担持した抗菌剤を2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンとしたもの(以後、抗菌剤Bと称する)を使用し、0.02重量%(固形物PVAに対する重量%)添加した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、OP剤溶液8にプリフォーム2を浸し(図3)、OP剤層を設けた(図4)を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を140℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に115℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力;  $7 \text{ kgf/cm}^2$ 、一次ブロー;  $5 \text{ kgf/cm}^2$ 、0.5s、二次ブロー;  $15 \text{ kgf/cm}^2$ 、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、ボトル高さ150mm、直径65mmの300mlの外側に延伸された薄膜化OP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1(図1)を得た。このようにして得た容器1は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.5mmの容器となった。

【0028】[比較例3] PP樹脂(MI=8, エチレンコンテンツ=4%)に、上記実施例2と同じ抗菌剤B\*

\*を直接0.02重量%(PP樹脂に対する重量%)添加し、上記実施例2と同じ成形条件で成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォームを得た。このプリフォームを140℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に115℃(延伸温度)とし、延伸ロッド圧力;  $7 \text{ kgf/cm}^2$ 、一次ブロー;  $5 \text{ kgf/cm}^2$ 、0.5s、二次ブロー;  $15 \text{ kgf/cm}^2$ 、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、ボトル高さ150mm、直径65mmの300mlの抗菌剤含有延伸ブロー容器を得た。

【0029】[比較例4] 比較例4は抗菌剤を使わずに、実施例1と同じ操作を施したものである。このようにして得た容器は、実施例1と同様、外観は透明で、コーティング剤も均一で、肉厚0.5mmの容器となった。

## 【0030】《実験方法》

[実験3] *Penicillium citrinum* IF0 6352胞子懸濁液をポテトデキストロース寒天培地上に噴霧し、実施例2、比較例3及び4の容器胴部を直径10mmの円形に打ち抜いた検体を、培地と抗菌コート面が接するように乗せ、25℃で96時間培養し、阻止円の有無を確認した。

【0031】《実験結果》実験3の結果を表2に示した。このように、実施例2の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例4は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例3のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

## 【0032】

## 【表2】

	実施例2	比較例3	比較例4
カビの生育状態	阻止、円形状 (効果あり)	阻止円なし (効果なし)	阻止円なし (効果なし)

## 【0033】〈実施例3〉

《容器作成》実施例3の容器の他に、比較例として、比較例5にPEN樹脂に抗菌剤を直接混入してプリフォーム作成し、延伸ブロー成形した容器、比較例6に抗菌剤を使わなかった容器を作成した。PEN樹脂(IV=

0.55)をシリンダ温度280℃、金型温度20℃で射出成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ54mm、厚さ4.5mm、25gのプリフォーム2(図2)を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレーム処理し、ぬれ度58ダインとした。

OP剤溶液8として、抗菌剤入りPVA溶液を使用した。抗菌剤としては、抗菌剤Aを0.5重量%（固形物PVAに対する重量%）と、抗菌剤Bを0.02重量%（固形物PVAに対する重量%）とを使用した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、このOP剤溶液8にプリフォーム2を浸し（図3）、OP剤層を設けたプリフォーム3（図4）を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃（延伸温度）とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー；15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率3倍、ボトル高さ200mm、直径7.5mmの800mlの外側に延伸された薄膜化OP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1（図1）を得た。このようにして得た容器は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.4mmの容器となった。

【0034】〔比較例5の容器〕PEN樹脂（IV＝0.55）に、上記実施例3と同じ抗菌剤A、Bを直接（抗菌剤Aを0.5重量%、抗菌剤Bを0.02重量%）添加し、上記実施例3と同じ成形条件で成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ54mm、厚さ4.5mm、25gのプリフォーム2（図2）を得た。このプリフォーム2を110℃で再加熱

\*し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃（延伸温度）とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー；15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率3.5倍、横延伸倍率3倍、ボトル高さ200mm、直径7.5mmの800mlの抗菌剤含有PVAコーティング延伸ブロー容器を得た。

【0035】〔比較例6の容器〕比較例6は抗菌剤を使わずに、実施例3と同じ操作を施したものである。このようにして得た容器は、実施例3と同様、外観は透明で、コーティング剤も均一で、肉厚0.4mmの容器となった。

#### 【0036】《実験方法》

〔実験4〕実施例3、比較例5および6の容器それぞれに、シャンプーを詰め、実際に浴室内で使用し、2カ月後に、表面状態を観察した。

【0037】《実験結果》実験4の結果を表3に示した。このように、実施例3の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例6は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例5のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

#### 【0038】

#### 【表3】

	実施例3	比較例5	比較例6
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

#### 【0039】〈実施例4〉

《容器作成》実施例4の容器の他に、比較例として、比較例1と比較例2の容器を実験に使用した。樹脂としてのPET（IV＝0.70）をシリンダ温度280℃、金型温度20℃で射出成形し、直径27mmのフランジ部、直径25mmの胴部長さ108mm、厚さ3.4mm、21gのプリフォーム2（図2）を得た。このプリフォーム2を活性化処理としてフレーム処理し、ぬれ度58ダインとした。OP剤溶液8として、実施例3と同じ溶液を使用した。このOP剤溶液8を液槽9に入れ、このOP剤溶液8にプリフォーム2を浸し（図3）、OP剤層を設けたプリフォーム3（図4）を得た。このOP剤層を設けたプリフォーム3を110℃で再加熱し、徐冷してプリフォーム温度を均一に90℃（延伸温度）とし、延伸ロッド圧力；7kgf/cm<sup>2</sup>、一次ブロー；5kgf/cm<sup>2</sup>、0.5s、二次ブロー；15kgf/cm<sup>2</sup>、3sにて延伸ブロー成形して、縦延伸倍率1.3倍、横延伸倍率2.6倍、ボトル高さ150mm、直径6.5mmの300mlの外側に延伸されたOP剤層10を持つ抗菌性を有する容器1（図1）を得た。このようにして得た容器は、外観は透明で、OP剤層も均一で、肉厚0.6mmの容器となった。

#### 【0040】《実験方法》

〔実験5〕実験4に同じ

【0041】《実験結果》実験5の結果を表4に示した。このように、実施例4の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例2は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例1のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解した為と思われる。

#### 【0042】

#### 【表4】

	実施例 4	比較例 1	比較例 2
ボトル表面状態	変化なし	ぬめり、黒ずみ発生	ぬめり、黒ずみ発生

## 【0043】〈実施例5〉

《容器作成》実施例1のようにして得られた活性化処理されたプリフォーム2の口部と肩部だけを、実施例1と同じOP剤溶液8に浸してOP剤層を設けたプリフォームを得た。この後、実施例1と同じ条件で成形した。比較例として、比較例1と比較例2の容器を実験に使用した。

## 【0044】《実験方法》

【実験6】それぞれの容器の胴部にEscherichia coli 1 F03972 (大腸菌) 菌体を $10^5$  個/ml 含む500倍希釈普通ブイヨン培地を滅菌ガーゼを用いて塗布し、塗布直後(初期菌数)および35℃相対湿度90%雰囲気下で24時間保存後、SCDLPブイヨン(10ml)で洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生存菌数を求め、検体当たりの菌数を求めた。

\*【実験7】それぞれの容器の胴部にStaphylococcus aureus 1F012732 (黄色ブドウ球菌) 菌体を $10^5$  個/ml 含む500倍希釈普通ブイヨン培地を滅菌ガーゼを用いて塗布し、塗布直後(初期菌数)および35℃相対湿度90%雰囲気下で24時間保存後、SCDLPブイヨン(10ml)で洗い取り、標準寒天培地を用いた混釈法により生存菌数を求め、検体当たりの菌数を求めた。

【0045】《実験結果》実験6、7の結果を表5に示した。このように、実施例5の容器は、極めて良好な抗菌性を示した。これに対し、比較例2は抗菌剤を使わないので、効果がないのは予測されたが、比較例1のように、抗菌剤を使ったものでも、効果がなく、これはプリフォーム作成時に抗菌剤が熱で分解したと思われる。

## 【0046】

## 【表5】

	初期菌数 (個/検体)	24時間後菌数(個/検体)		
		実施例 5	比較例 1	比較例 2
実験 6	$9.6 \times 10^4$	10未満	$1.2 \times 10^5$	$1.8 \times 10^6$
実験 7	$8.6 \times 10^4$	10未満	$1.4 \times 10^4$	$9.6 \times 10^3$

## 【0047】

【発明の効果】本発明は、以上の構成であるから、下記に示す如き効果がある。

(1) 延伸されることにより、最外層における抗菌剤層の薄膜化が可能になり、又抗菌剤が規則正しく並び、浮き出てきて、抗菌剤を最大に活用して効率化が図れる。

(2) 従来の技術で考えられた成形後の容器にOP剤層を設ける設備と、本発明におけるプリフォームにOP剤層を設ける設備を比較検討すると、容器に比べてプリフォームは小さいので、設備が小さくて済む。又、プリフォームは容器(特に形状が複雑なもの)に比べて通常有底胴部の胴部が試験管のように円筒形状で簡単な形状をしており、OP剤層を設けるに際して塗りむらが殆ど出来ない利点がある。

(3) ポリエステル樹脂等の熔融温度の高い樹脂でも、抗菌性を有する容器が製造可能となる。従って、本発明はシャンプー、液体洗剤等に用いる抗菌性を有する容器及びその製造方法として、優れた実用上の効果を発揮する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す抗菌剤を含有する延伸さ

30 れて薄膜化OP剤層を設けられた抗菌性を有する容器の断面図である。

【図2】本発明の実施例を示すプリフォームの断面図である。

【図3】本発明の実施例を示す活性化処理後のプリフォームをOP剤溶液に浸漬している状態を示す説明図である。

【図4】本発明の実施例を示すOP剤層を設けられたプリフォームの断面図である。

【図5】本発明の実施例を示すOP剤層を設けられたプリフォームを延伸ブローする状態の断面図である。

## 【符号の説明】

- 1 …抗菌性を有する容器
- 2 …プリフォーム
- 3 …OP剤層を設けられたプリフォーム
- 4 …OP剤層
- 5 …ネジ部
- 6 …フランジ部
- 7 …有底胴部
- 8 …OP剤溶液
- 9 …液槽



(8)

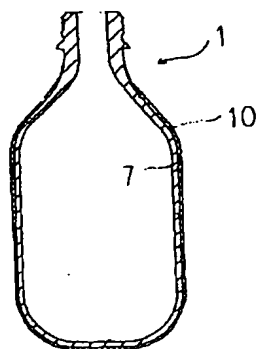
特開平10-249922  
14

10 …薄膜化OP剤層  
11 …金型

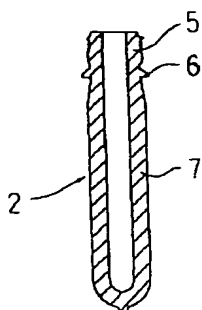
\* 12 …延伸ロッド

\*

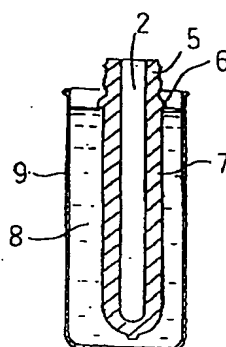
【図1】



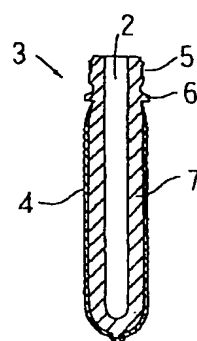
【図2】



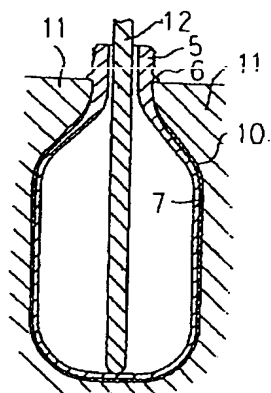
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 23/10

// B 6 5 D 1/02

B 2 9 L 22:00

識別記号

F 1

C 0 8 L 23/10

B 6 5 D 1/02

B